

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-103949

(43)Date of publication of application : 27.04.1993

(51)Int.Cl. B01D 53/34
B01D 53/36
B01J 23/60
B01J 23/62
B01J 27/14

(21)Application number : 03-272402 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1991 (72)Inventor : INUI SATORU
HORI MASAO
TSUCHIYA KAZUO
OHATA TOMOHISA

(54) CATALYST FOR REMOVAL OF NITROGEN OXIDE AND METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE WITH THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently remove NO_x from exhaust gas discharged from an automobile engine or other internal-combustion engine such as a gasoline or diesel engine, a boiler, an industrial plant, even at a low temp. especially in an oxidizing atmosphere.

CONSTITUTION: This catalyst for removal of NO_x contains phosphorus and/or zinc, platinum and a refractory inorg. oxide or further contains lead. Hydrocarbon is added to exhaust gas contg. NO_x so as to become concn. ratio of NO_x to hydrocarbon (expressed in terms of methane) at 1:1 to 1:50 and the exhaust gas is passed through this catalyst to remove the NO_x.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-103949

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 2 9 Z	6953-4D		
53/36	1 0 2 B	9042-4D		
B 0 1 J 23/60	A	8017-4G		
23/62	A	8017-4G		
27/14	A	6750-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全6頁)

(21)出願番号	特願平3-272402	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月21日	(72)発明者	乾 哲 兵庫県姫路市網干区與浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
		(72)発明者	堀 正雄 兵庫県姫路市網干区與浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内
		(72)発明者	土谷 一雄 兵庫県姫路市網干区與浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒触媒研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硫素酸化物除去用触媒及びそれを用いてなる硫素酸化物除去方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、自動車エンジン等の内燃機関、例えば、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ボイラ、工業用プラント等から排出される排ガス中の窒素酸化物の除去、特に酸化窒素気下で、低温から効率よく、窒素酸化物を除去することを目的とする。

【構成】第1の発明は、リン及び/又は亜鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなる窒素酸化物除去用触媒であり、第2の発明は、リン及び/又は亜鉛と、鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなる窒素酸化物除去用触媒である。第3、4の発明は、窒素酸化物を含有する排ガスに炭化水素を、窒素酸化物と炭化水素との濃度比(窒素酸化物/炭化水素(メタン換算))で1:1~1:50となるようにし、この排ガスを第1、2発明に係る触媒に通過してなることを特徴とする窒素酸化物除去方法である。

(2)

特開平5-103949

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン及び／又は亜鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなることを特徴とする窒素酸化物除去用触媒。

【請求項2】 リン及び／又は亜鉛と、鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなることを特徴とする窒素酸化物除去用触媒。

【請求項3】 窒素酸化物を含有する排ガスに、炭化水素を、窒素酸化物と炭化水素との濃度比（窒素酸化物／炭化水素（メタン換算））で1：1～1：50となるように導入し、次いで、リン及び／又は亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物、貴金属、及び耐火性無機酸化物を含有してなる触媒活性物質を一体構造体に被覆してなる触媒に通過してなることを特徴とする窒素酸化物除去方法。

【請求項4】 窒素酸化物を含有する排ガスに、炭化水素を、窒素酸化物と炭化水素との濃度比（窒素酸化物／炭化水素（メタン換算））で1：1～1：50となるように導入し、次いで、リン及び／又は亜鉛と、鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなる触媒活性物質を一体構造体に被覆してなる触媒に通過してなることを特徴とする窒素酸化物除去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒素酸化物の除去用触媒及びそれを用いてなる窒素酸化物除去方法に関する、詳しくは、自動車エンジン等の内燃機関、例えば、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、ボイラー、工業用プラント等から排出される排ガス中の窒素酸化物を除去用触媒及びそれを用いてなる窒素酸化物除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、自動車などの内燃機関、ボイラー、工業プラントから排出される総ガス中には、窒素酸化物（以下、NO_xという場合もある）の有害成分が含まれ、大気汚染の原因となっている。このため、この総ガス中のNO_xの除去が種々の方面から検討されている。

【0003】 従来、例えば自動車の排ガスの場合、三元触媒を用いて排ガスを処理し炭化水素（HC）および一酸化炭素（CO）と同時にNO_xを除去する方法が用いられている。この方法は、燃料が完全燃焼できる量だけの空気（A/F；空気／燃料）を導入する条件下で行われる。しかし、燃料に対する空気の割合が大きくなる（リーン）と、排ガス中の炭化水素、一酸化炭素などの未燃焼成分を完全燃焼させるために必要な酸素量より過剰な酸素が存在することになり、このような酸化雰囲気下においては、通常の三元触媒によってNO_xを還元除去することはできない。

【0004】 また、内燃機関のうちのディーゼルエンジ

ンやボイラーにおいて窒素酸化物を除去する場合、アンモニア、水蒸または一酸化炭素等の還元剤を用いる方法が一般的である。しかし、この方法においては、未反応の還元剤の回収、処理のため特別な装置が必要という問題がある。

【0005】 また、酸化雰囲気下、炭化水素の存在下に、銅含有触媒を用いてNO_xと炭化水素との反応により、窒素酸化物を除去する方法（特開昭63-100919号）が、開示されているが、この方法は、窒素酸化物の除去しうる温度が高く、低温で窒素酸化物を有効に除去できないものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、酸化雰囲気下で、低温から効率よく、窒素酸化物を除去する触媒および方法の開発が望まれていた。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために銅含有触媒の結果、リン及び／又は亜鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなることを特徴とする窒素酸化物除去用触媒及びそれを用いてなる窒素酸化物除去方法を用いることで、上記課題を解決しうることを見出しあり發明を完成した（本出願に係る第1の発明）。

【0008】 また白金の含有率が耐火性無機酸化物に対して1～10重量%であり、リン及び／又は亜鉛の含有率が耐火性無機酸化物に対して0.1～2.0重量%であることが好ましい。

【0009】 本出願の第2の発明は、リン及び／又は亜鉛と、鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなることを特徴とする窒素酸化物除去用触媒である。

【0010】 また、本出願に係る第3の発明は、窒素酸化物を含有する排ガスに、炭化水素を、窒素酸化物と炭化水素との濃度比（窒素酸化物／炭化水素（メタン換算））で1：1～1：50となるように導入し、次いで、リン及び／又は亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属酸化物、貴金属、及び耐火性無機酸化物を含有してなる触媒活性物質を一体構造体に被覆してなる触媒に通過してなることを特徴とする窒素酸化物除去方法である。

【0011】 以下、第1の発明について、詳しく説明する。

【0012】 白金源としては、塩化白金酸、ジニトロジアンミン白金などの水溶性塩が好ましく用いられる。白金の含有率は耐火性無機酸化物に対して、1～10重量%であることが好ましい。さらに好ましくは、2～5重量%である。1重量%未満である時は、各温度域でNO_x除去効率が低下するものであり、10重量%を越えて担持しても担持量に見合った活性は得られない。

【0013】 耐火性無機酸化物は、通常触媒用担体として用いられるものであればいずれのものでも良く、例え

(3)

特開平5-103949

3

は、 α アルミナ、若しくは γ 、 δ 、 η 、 θ 等の活性アルミナ、チタニア、若しくはジルコニア、又はこれらの複合酸化物、例えば、アルミナチタニア、アルミナジルコニア、チタニアジルコニア等を用いることができるが、好みしくは活性アルミナである。

【0014】またこれらの耐火性無機酸化物は、BET表面積が50～200m²/gを有する耐火性無機酸化物であることが好ましい。

【0015】白金を耐火性無機酸化物に担持する方法は、通常の担持方法が用いられる。例えば、(1)白金塩の水溶液に耐火性無機酸化物に含浸し、乾燥、焼成する方法、(2)白金塩の水溶液に耐火性無機酸化物を入れ、混合した後、ヒドラジン等の還元剤により還元担持する方法等である。

【0016】リン及び／又は亜鉛の出発塩としては、硝酸塩、酢酸塩およびアンモニウム塩などの水溶性の塩が好みしく用いられる。亜鉛の含有率は、耐火性無機酸化物に対して、1～20重量%であることが好ましい。さらに好みしくは2～10重量%である。リンの含有率は、耐火性無機酸化物に対して0.1～10重量%であることが好ましい。さらに好みしくは0.5～5重量%である。

【0017】亜鉛の含有率が耐火性無機酸化物に対して、1重量%未満であるときは、高温域でNOx除去効率が低下し、20重量%を超えるときは、各温度域NOx除去効率が低下するものである。

【0018】リンの含有率が耐火性無機酸化物に対して、0.1重量%未満であるときは、高温域でNOx除去効率が低下し、10重量%を超えるときは、各温度域NOx除去効率が低下するものである。

【0019】通常、本発明を用いる触媒の具体的な様子を示すと、(1)触媒自体を所定の形状、例えば球状、円柱状に成形し用いる方法、(2)三次元構造体といわれる担体、例えばハニカムモノリス担体、フォーム状の担体、コルケート状の形状等であり、その材質は、セラミック製、メタル製の担体を触媒組成物をボールミル等で湿式粉碎し、スラリー化したものに浸漬し、被覆して触媒とする方法等がある。

【0020】以下に、触媒を調製する方法を記載する。

【0021】(1)触媒物質自体を触媒とする場合、(イ)触媒物質を十分混合した後、円錐、球状等に成形して触媒とする方法、(ロ)耐火性無機物を予め所定の形状、例えば、球状、円錐状に成形した後、触媒物質を被覆する方法等がある。

【0022】(2)また、一体構造体、不活性無機質担体(以下、「一体構造体等」という)を用いる場合、(イ)触媒物質を一括してボールミルに入れ、湿式粉碎し、水性スラリーとし、このスラリー中に一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する方法。(ロ)耐火性無機酸化物をボールミル等により湿式粉碎し、水性スラリーとし、このスラリー中に一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する方法。

し、このスラリー中に一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成し、耐火性無機酸化物を一体構造体に被覆し、次いで、白金塩含有の水溶液に浸漬し、乾燥、焼成し、さらに、リン及び／又は亜鉛の少なくとも1種(以下「リン等」という)の水溶液に該一体構造体を浸漬し、乾燥、焼成する方法。(ハ)白金を予め耐火性無機酸化物に担持し、白金担持耐火性無機酸化物を得、さらに、ボールミル等により水性スラリーとし、このスラリー中に一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成し、白金担持耐火性無機酸化物を被覆した一体構造体を得、次いでリン等の水溶液中に浸漬し、乾燥、焼成する方法。(ニ)リン等の水溶液を耐火性無機酸化物に含浸し、乾燥、焼成し、得られた粉体をボールミル等で、湿式粉碎し、水性スラリーとし、このスラリーに一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成し、リン等担持耐火性無機酸化物を被覆し、次いで、白金塩含有水溶液に浸漬し、乾燥、焼成する方法。

(ホ)白金とリン等を予め耐火性無機酸化物に担持したのち、ボールミル等で湿式粉碎し、水性スラリーとし、このスラリーに一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する方法等があるが、好みしくは、(2)(ハ)の方法である。

【0023】第2の発明は、リン及び／又は亜鉛と、鉛と、白金と、耐火性無機酸化物を含有してなることを特徴とする窒素酸化物除去用触媒であり、この触媒は、第1の発明に係る触媒に鉛を必須成分として添加してなる触媒である。

【0024】鉛源としては、硝酸塩又は酢酸塩等の水溶性の塩、酸化物、硫酸塩等の水不溶性の塩を用いることができるが、好みしくは、水溶性の塩である。この鉛の添加量は、耐火性無機酸化物に対して、1重量%～20重量%であることが好ましい。1重量%未満である場合は、高温域でのNOx除去効率が低下するものであり、20重量%を超えるときは、各温度域でのNOx除去効率が低下するものである。

【0025】また、鉛は、酸化亜鉛に担持すること、リン及び／又は亜鉛と複合、例えば、リン酸亜鉛等を用いることができる。

【0026】第2の発明に係る触媒を調製する方法は、上記第1の発明に係る触媒の調製方法に準じて調製される。

【0027】第3及び4の発明は、第1の発明に係る触媒又は第2の発明に係る触媒を使用することにより得られる効果をさらに向上させる窒素酸化物除去方法に関するものである。

【0028】詳しくは、第1の発明に係る触媒又は第2の発明に係る触媒を使用するに当たり、その排ガスの成分を窒素酸化物と炭化水素(メタン換算)との濃度比で1:1～1:5りとなるように制御することにより達成しうるものである。

【0029】排ガスが酸化雰囲気とは、排ガス中の炭化

(4)

特開平5-103949

5

水素 (H₂)、一酸化炭素 (CO) 等の燃焼成分を完全酸化に酸化するに必要な酸素 (O₂) 濃度より過剰なO₂が、排ガス中に含まれている状態を示すものであり、また排ガス中に炭化水素を添加した場合には、この炭化水素を完全酸化し、なおかつ排ガス中に過剰のO₂が残っている状態を示すものである。

【0030】本発明に用いる炭化水素とは、飽和炭化水素（以下「パラフィン」ともいう）、不飽和炭化水素（以下「オレフィン」ともいう）のことをいい、これらのうち、特に炭素数2~4 (C₂~C₄) のオレフィンである場合が好ましい。

【0031】また窒素酸化物 (NO_x) は、NO、N₂O、N₂O₃等を示すものである。

【0032】NO_xと炭化水素の濃度比（炭化水素はメタン換算）は1:1~1:50、好ましくは1:3~1:30である。1:1より炭化水素濃度が低い場合炭化水素は酸素と優先的に反応しNO_xとの反応が生じ難く、そのためNO_xの浄化効率は低くなり、一方1:50よりも炭化水素濃度が高くなってしまっても、それに合ったNO_xの浄化がみられず、また未反応の炭化水素濃度が高くなり触媒で充分除去することが困難となるものである。

【0033】また、排ガス中の炭化水素とNO_xの濃度が、1:1より炭化水素濃度が低い状態となった場合、適宜炭化水素を排ガス中に導入することにより、本発明にかかる濃度比を維持することができるものである。この炭化水素の濃度は、通常100~10000 ppmであることが好ましく、除去するNO_x濃度は100~5000 ppmであることが好ましい。

【0034】触媒の体積としては、空間速度 (S.V.) が10000~100000 hr⁻¹ (1/時間) となるものが好ましい。

【0035】また、触媒の形状としては、パレット状、ハニカム状などが用いられ、使用される内燃機関により適宜選択されるが、圧力損失を考慮した場合ハニカム型が好ましい。

【0036】

【発明の効果】白金をアルミナ等の耐火性無機酸化物に担持してなる触媒では、白金の酸化力が強く、NO_xを酸化し、NO₂を生成することとなるが、リン及び/又は亜鉛を添加することにより白金の酸化力を抑制し、NO_xを分解化する特性を有する触媒とすることができます。

【0037】

【実施例】以下、実施例により、詳細に本発明を説明するが、本発明の趣旨に反しない限り、これらのものに限定されることはない。

【0038】(実施例1) BET表面積100 m²/g を有する活性アルミナ100 g に白金5 g を含むジニトロジアンミン白金の水溶液を加え、混合し、120°Cで

6

2時間乾燥、500°Cで2時間焼成した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得、これに市販のコーチェライト質、ハニカム担体（日本碍子製、横断面が1インチ平方当り、400個のガス流通セルを有し、直徑3.3 mm、長さ7.6 mm、体積6.5 mL）を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により、吹き飛ばした。次いで、120°Cで2時間乾燥、500°Cで2時間焼成し、白金担持アルミナ粉体を被覆したハニカム担体を得た。さらに、得られたハニカム担体を0.32モル/リットルのリン酸一アンモニウム [NH₄H₂PO₄] 水溶液に浸漬したのち、過剰の溶液を圧縮空気により吹き払い、これを120°Cで2時間乾燥し、500°Cで2時間焼成して完成触媒(A)を得た。この触媒は、活性アルミナに対して、白金が5重量%、リンが1重量%担持されていた。

【0039】(実施例2) 実施例1において、白金5 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液、および0.32モル/リットルのリン酸一アンモニウム水溶液の代りに白金2 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液および0.16モル/リットルのリン酸一アンモニウム水溶液を用いる以外は、実施例1と同様に行い、完成触媒(B)を得た。この触媒は、活性アルミナに対して、白金が2重量%、リンが0.5重量%担持されていた。

【0040】(実施例3) 実施例1において、0.32モル/リットルのリン酸一アンモニウム水溶液の代りに1.6モル/リットルのリン酸一アンモニウム水溶液を用いる以外は、実施例1と同様に行い、完成触媒(C)を得た。この触媒は、活性アルミナに対して、白金5重量%、リンが1重量%担持されていた。

【0041】(実施例4) 実施例1において、0.32モル/リットルのリン酸一アンモニウム水溶液の代りに0.75モル/リットルの硝酸亜鉛 [Zn(NO₃)₂·6H₂O] を用いる以外は、実施例1と同様にして、完成触媒(D)を得た。この触媒は、活性アルミナに対して白金が5重量%、亜鉛が金属換算で1重量%担持されていた。

【0042】(実施例5) 実施例1において、0.32モル/リットルのリン酸一アンモニウム水溶液の代わりに、硝酸鉛 [Pb(NO₃)₂] 3.2 g とリン酸一アンモニウム1.9 g を含有する水溶液100 cc を用いる以外は実施例1と同様にして完成触媒(E)を得た。この触媒は、活性アルミナに対して白金が5重量%、鉛が0.5重量%担持されない。

【0043】(比較例1) 実施例1で用いた活性アルミナ100 g に白金5 g を含むジニトロジアンミン白金の水溶液を加え、混合し、120°Cで2時間乾燥し、500°Cで2時間焼成した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉碎して水性スラリーを調製した。以下実施例1と同様に行い、完成触媒(1)を得た。この触媒は活性アルミナに対して、白金5重量%担持されていた。

(5)

特開平5-103949

8

7

【0044】(比較例2) ZSM-5型ゼオライトの調製方法は文献(Rapid Crystallization Method, Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984, Vol. 3, P569)に基づいて行った。得られたゼオライトは、X線回折によりZSM-5型であることを確認した。このZSM-5型ゼオライト100gに純水400gを加え、98°Cで2時間攪拌し、80°Cで0.2モル/Lの銅アンミン錯体水溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後も80°Cで12時間加熱攪拌し、イオン交換した。さらにイオン交換されたゼオライトをろ過し、十分に水洗した。このイオン交換されたゼオライトを120°C、24時間乾燥した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得た。以下実施例1と同様に行い、完成触媒(II)を得た。この触媒は、ZSM-5型ゼオライトに対して銅が5.8重畳%担持されていた。

【0045】(実施例6)実施例1～5および比較例1～2で調製した触媒(A)～(E)及び(1)～(1) *20

*1)について、触媒活性テストを以下の条件により、行った。直徑34.5mmφ、長さ300mmのステンレス製反応管に触媒を充填し、反応ガスとして、NOが750ppm、プロピレンが1000ppm(メタン換算)、COが0.2容畳%、O₂が2.2容畳%、水蒸気が10容畳%、二酸化炭素が13.5容畳%、および残りは窒素からなるガスを用い、S.V.が20,000hr⁻¹の条件で導入した。触媒入口温度は200°C～400°Cの範囲で触媒評価をし、その結果を表1に示した。

【0046】また、上記触媒評価の反応ガスの酸素2.0容畳%を10容畳%に変えて、同様に触媒評価をし、その結果を表2に示した。

【0047】(実施例7)実施例6において、評価用の触媒を実施例1により得られた触媒(A)に変え、プロピレンの濃度とNOの濃度を表3に示す各濃度に変えた以外は実施例6と同様にして触媒評価を行い、その結果を表3に示した。

【0048】
【表1】

完成触媒	触媒入口温度に対するNO _x 浄化率(%)				
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
A	18	40	44	30	20
B	14	42	40	26	18
C	12	38	42	26	14
D	14	40	44	24	12
E	20	46	38	28	22
i	20	40	10	2	0
ii	0	2	8	34	26

【0049】

※※【表2】

完成触媒	触媒入口温度に対するNO _x 浄化率(%)				
	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
A	22	42	40	24	16
B	18	46	36	20	12
C	20	40	44	22	10
D	20	42	42	24	16
E	24	48	36	24	10
i	24	38	6	2	0
ii	0	0	6	36	24

【0050】

【表3】

(5)

特開平5-103949

9

10

プロピレン濃度 (ppm, *1)	NO濃度 (ppm)	THC/NOx *2	燃入温度に対するNOx消去率(%)				
			200℃	250℃	300℃	350℃	400℃
1000	1000	1/1	18	38	40	30	18
1500	500	3/1	28	54	56	38	20
2500	500	5/1	32	62	68	42	26
5000	500	10/1	32	70	78	44	26
5000	100	50/1	28	68	78	40	18
500	1000	1/2	8	12	20	8	2
500	2500	1/5	4	6	8	4	0

*1:メタン換算したプロピレン濃度

*2:THC/NOx :メタン換算したプロピレン濃度/NOx濃度

フロントページの続き

(72)発明者 大幡 知久

兵庫県姫路市御子町区興浜字西津992番地の

1 株式会社日本触媒研究所内